## 19 日本国特許庁 (JP)

⑩特許出願公開

# ⑩公開特許公報(A)

昭58-32601

⑤ Int. Cl.³
 C 08 F 2/46
 C 08 G 59/00

C 09 D 3/58

識別記号

庁内整理番号 7102-4 J

6958—4 J

6516—4 J

砂公開 昭和58年(1983) 2 月25日

発明の数 1 審査請求 未請求

(全 8 頁)

### **匈潤滑性被覆用組成物**

②特

頭 昭56—130667

20出

頭 昭56(1981) 8月20日

**20**発 明 者 佐藤忠彦

東京都荒川区東尾久7丁目2番 35号旭電化工業株式会社内

郊発 明 者 大川和夫

東京都荒川区東尾久7丁目2番

35号旭電化工業株式会社内

**炒**発 明 者

東京都荒川区東尾久7丁目2番 35号旭電化工業株式会社内

①出 願 人 旭電化工業株式会社

大内康行

東京都荒川区東尾久7丁目2番

邳代 理 人 弁理士 古谷馨

男 網 書

1 発明の名称

调滑性被摄用组成物

2. 特許請求の範囲

1 エネルギー線照射によりカナオン重合系術 脱組成物の重合を開始させる活性放射である。 では、大力を含まれる。 では、大力・単位を変更がある。 では、大力・単位を変更がある。 ない、大力・単位を表現である。 ない、大力・単位を表現である。 ない、大力・単位を表現である。 ない、大力・単位を表現である。 ない、大力・単位を表現である。 ない、大力・単位を表現である。 ない、大力・単位を表現である。 は、大力・単位を表現である。 は、大力・単位を、大力・一定を表現である。 は、大力・一定を表現である。 は、大力・一定を表現である。 は、大力・一定を表現である。 は、たり・一定を表現である。 は、たり・一定を表現である。 は、たり・一定を表現である。 は、たり・一定を表現である。 は、たり・一定を表現である。 は、たり・一定を表現である。 は、たり・一定を表現である。 は、たり・一定を表現である。 は、たり、もので、 は、たり、 は、たり、 は、たり、 は、たり、 は、 は、 は、 は、 は、 は、 は、

- 2 カナオン重合系エネルギー線硬化性質問組 成物が必須成分として脂環大環上にエポーシ 着のあるエポーシ樹脂を10~90重量が含 有するととを特徴とする特許請求の範囲第1 項記録のエネルギー線硬化性の調疹性被要用 組成報の
- 3 調度剤がベラフィン系炭化水炭、脂肪酸もるいはそれらの金属塩から選ばれた「種もしくは2種以上の混合物である特許請求の範囲

第1項記載のエネルギー線硬化性の調情性を 費用組成物。

4 発明の評細な説明

本発明は調剤性被要用組成物に関するもので おり、韓にカテオン堂合系のエネルギー譲硬化 佐衛聯組成権に潤滑剤を配合してなるととを停 教とするエネルギー譲襲化性の調着性被覆用組 成備に関する。更に詳しくは金属、何えば冷薬 及び熱延銅板に酸洗銅板、ステンレス鋼板、表 国処理領权、アルミニウム权のプレス加工等の 単性加工に対して優れた加工性を有し、且つ加 工前後の防衛性を付与するエネルギー接張化性 の調音性皮膜形成用組成物に関するものである。 「従来、冷延偏板、ステンレス領収等の金属領 複は鉄鋼メーカーで製造された後、プレス加工、 金属メッキン防能塗装、溶接等のため加工業者 で使用されるまでにかなり長期間保存されるの で、その期間の発療を防止するために何らかの 防備処理が一般に行なわれている。とれらの金 異領複表面の防衛処理方法としては鉄油系の防

婚補を無事するのが適常の方法であるが、防衛 処理に用いられる防衛被膜には防衛性能と同時 ドプレス加工等の単性加工時の加工性の優れて いることが要求される。

いが不便であるばかりでなく、プレス加工時に使用するプレス油が作業場局辺に付着したり、 飛飲するので作業環境を悪化させる等の問題が ある。

これらの高分子化合物を利用した商着性組成物 は多量の有機器剤を用いて希釈して盈滞される 符系素発丸集型のため乾燥工程に長時間を要し、 勝剤による火災の危険性や作業環境の悪化を招 く欠点がある。また、コイル状の各種鋼板に高 速度で釜布、乾燥するためには大型の乾燥装置 が必要となり設備費が高額となるのみならず多 量の熟エネルギーを要する。最近、有機溶剤に よる作業環境中火災等の安全衛生及び省資源を どの面から水系常服組成物が開発されているが、 鉄鋼メーカー等で 100 m/min 以上の高速連続 病表処理取得で処理するためには 5 G m 前径の ラインの長さを楽し設備的にもむずかしい問題 がある。一方、二層被膜型では樹脂被膜形成後 更に調信性被属を形成させるため 2 四の主義工 艦が必要となり作業性、コスト、設備関からも 有程な方法とは言えない。

また、どく最近、小規模設備による連続的な 高速処理を行なうという観点から、紫外線、電 子線等の指性エネルギー線を用いてラジカル重

本発明はかかる従来の調情性被覆用級成物が 有する種々の欠点を解析するため製金検討の結果、完成されたものである。

本発明の目的はカチオン重合系エネルギー値 硬化性樹脂組成物の通常雰囲気下での速硬化性 の特徴を強かして高速処理が可能で且つ優れた プレス加工性と一時防衛性を有するエネルギー 兼硬化性の調情性被要用組成物を提供するとと にある。

また、本発明の他の目的はカチオン重合系ェ 本ルギー整硬化性樹脂組成物の遠硬化性の特徴 を生かして高速処理が可能で且つ優れたプレス 加工性及び耐ブロッキング性を有するエネルギー 整硬化性の調情性被覆整膜形成を提供するとと にある。

によりルイス酸を発生するものがある。)等が 挙げられるが、その中でもエポキシ猫のカテオ シ髄環重合により高分子化するエポキシ系樹脂 組成物が好ましい。

かかるエポキシ系樹脂組成物に使用されるエ ポキン樹脂としては従来公知の芳香族エポキシ 樹脂、脂凝集エポキシ樹脂、脂肪族エポキシ樹 置水巻げられる。ととで芳香族エポキシ樹脂と して特に好ましいものは、少なくとも1個の芳 香族装を有する多価フェノール又はそのアルキ レンオキサイド付加体のポリグリシジルエーテ ルであつて、何えばピスフェノール▲又はその アルキレンオキサイド付加体とエピクロルヒド リンとの反応によつて製造されるグリシジルエー ナル、エポキシノポラック樹脂が挙げられる。 また脂種族エポキシ樹脂として特化好ましいも のとしては少なくとも1個の階環を有する多個 **アルコールのポリダリシジルエーテル又はシタ** ロヘキセン又はシタロペンテン張含有化合物を 通数化水泵、通数等の道当及酸化剂でエポキシ

ラジカル重合系被獲用組成物のように、照射時に不活性ガス雰囲気中で硬化させる必要は全くなく、乾燥炉がほとんど不要であるため、設備スペースも大巾に節約できると同時に溶剤の飛散による火災の危険が少なくなり、且つ運転エネルギーも大巾に低減できるなどその経済的、工業的価値は非常に大きい。

化するととによって得られるシクロペキセンオキサイドまたはシクロペンテンオキサイド含有化合物がある。ポリグリシジルエーテルの代表では、水素添加ピスフエノール▲またはそのアルキサイド付加体とエピタンとではつて製造されるグリンとルエーテルが挙げられる。又、ナキサイド又はシクロペンテンオキサイドの代表例としては下記の式で表わられる。

$$O \longrightarrow OH_{2} - O - OH_{3} - OH_{3} - O - OH_{3}$$

$$O \longrightarrow OH_{2} - O - OH_{3} - OH_{3} - O - OH_{3}$$

$$O \longrightarrow OH_{3} - O - OH_{3} - OH_{3} - O - OH_{3}$$

$$O \longrightarrow OH_{3} - O - O - OH_{3} - OH_{3} - O - OH_{3}$$

$$O \longrightarrow OH_{3} - O - O - OH_{3} - OH_{3} - O - OH_{3}$$

$$O \longrightarrow OH_{3} - O - O - OH_{3} - OH_{3} - O - OH_{3}$$

$$O \longrightarrow OH_{3} - O - O - OH_{3} - OH_{3} - O - OH_{3} - OH_{3}$$

$$O \longrightarrow OH_{3} - O - OH_{3} - OH_{3} - O - OH_{3} - OH_{3}$$

$$O \longrightarrow OH_{3} - O - OH_{3} - OH_{3} - OH_{3} - OH_{3} - OH_{3}$$

二塩蓄酸のジグリンジルエステルが挙げられる。 更に置助終高級アルコールのモノグリンジルエー テルヤフエノール、クレゾール、プテルフエノー ルまたはこれらにアルヤレンオヤサイドを付加 することにより得られるポリエーテルアルコー ルのモノグリンジルエーテル、高級股防酸のグ リンジルエステル等も希釈剤として配合する事 ができる。

リシジルエステルを 5 ~ 2 5 重量が含有する級 成物は密着性、加工性等の面で特に好ましい。

一方、本発明に使用されるカチオン重合系の エネルギー無硬化性樹脂組成物に含まれるエネ ルギー藤原射の下で分解しカチオン宣合性樹脂 の重合さたは架橋を引起とす効果を持つ触機を 放出するエネルギー経惑受性増感剤(光重合質 前剤)としては特に限定されないが、特に好せ しいものは照射により重合開始組のあるルイス 験を放出するオニウム塩である複塩の一群のも のである。かかる化合物は基本的には一般式 「Rananaganda」+m [MXn+m]-m [大中カチオンは オポウムであり、 Bは N E N, B, Be, Te, P, As, 8b, Bi, 0, ヘログン(例えばI, Br, Cs) であり、11, 12, 13, 14 は同一でも異なって それぞれり~3の整数でもつては+0+0+4 は2の個数に移しい。当はハロゲン化物錯体の 中心原子である金属または半金属 (motalloid) Tho, B, P, As, Bb, Fo, Sn, Bi, As, Ca,

特開昭58-32601(6)

In,Ti,Zn,Sc,V,Or,Mn,Oo等である。I はヘロゲン原子であり、mはヘロゲン化物強体 イオンの正映の電荷であり、mはヘロゲン化物 機体イオン中のヘロゲン原子の数である。〕で 扱わされる。

この様な触媒的駆体はそれ自体は公知であり、 何えばるが当三 3 である化合物は米国 特許 3 7 0 8 2 9 6 号、 阿第 5 9 4 9 1 4 8 号、 阿 第 8 7 9 4 5 7 6 号等に記載されている。その 他のオニウム触媒的駆体はペルギー特許第 828841 号、関係 8 2 8 6 6 9 号、 フランス特許第 2270269 号、米国特許第 4 1 8 9 6 5 5 号等に記載されている。

上配ジアゾーウム化合物は上記の米国特許第 370 829 6号、開第 3949145号等に 配載されている方法で得る事が出来る。 2 が 8, Be, Te である化合物は J. Kneposyk らの J.A. O.B., 91, 145, (1969)、A.L. Mayoook らの J. Organic Chemietry, 55, 68, 2552 (1970)、Goethale らの Bul. Soc, Chim. Belg.,75,546 (1964)、H.M.Laicestar 5のJ.
A.O.S.,51,5587(1929)等に記載された方法で製造出来る。 Zがア, M. AS,8b,Biである代表的なオコウム塩はJ.Goordeler の Methoden der Organishen Chimie, 11/12,591-640(1958)、K.Basse の問12/1,79-112(1945)に記載された方法で製造出来る。 Zがヘロゲンである代表的なオコウム塩はO.A.Ptitsyna 5の Dok1.
Adad. Mauk., BBBR, 165, 585(1965)、M.Drexier 5のJ.A.O.S.,75,2705(1955)等に記載の方法で製造出来る。

また、ことでいうオニウム塩には米国特許線
4 1 3 9 6 5 5 号に記載されているチオピリリウム塩及び特別田 5 6 - 8 4 2 8 号公報に記載されているアリールオキシスルホキソニウム塩等のオキソニウム塩も含まれる。
また、カチオン重合性樹脂の重合を開始する
に用いる事の出来る他の化合物の例はロードホルム、α、α・ジプロモバラキシレン、プロモ

ホルム、四具化炭素、ヘキサクロロメラキシレン、及び米国等許第 5 8 9 5 9 5 4 号に記載のその他の放棄、ピス ( パーワロロアルキルスル ホニル ) メデン塩、及び米国等許第 5 5 8 6 6 1 6 6 6 9 6 7 2 1 4 号等記載の如きスルボニルメチンのジアゾニウム塩等の有機へログン化合物である。

本本、必要に応じて本発明の構成要素となる エポキシ系樹脂、環状エーテル類、ラクトン類、 ビエル化合物等のカチオン重合系樹脂組成物に は本発明の効果を損わない限り、前述記載のカ デオン重合性物質以外のオレフイン系樹脂、ア クリル系樹脂、エステル系樹脂、石油樹脂、ア ルキッド系樹脂、ボリエーテル系樹脂、ボリ塩 化ピエル系樹脂、ブチラール系樹脂、ボリピュ ルアルコール系樹脂、ボリ 節酸ピエル系樹脂、 酸無水物系エポキシ樹脂硬化剤及び各種の強料 用機類科等を配合するととができる。また、 整個複なブレス加工後野アルカリ洗浄剤で皮膜 の除去が行なわれるととが多い。後つてとのよ うな場合にはエネルギー線硬化性樹脂組成物中 に水酸薬、脂肪酸塩、脂肪酸塩素等の薬を有す る化合物又は樹脂を配合するととが好ましい。

更に本発明の構成要素となるカチオン重合系 機関組成物には米国格許第4.156033号に 提案されている様にアクリレート又はメタアク リレート化合物とカルボニル系光増終剤等を配 合することによつて強度物性や硬化性を改良す ることも可能である。

本発明の満着性被要用組成物の重要な構成要素である調情剤としてはステアリン酸、リノール酸、オレイン酸、リノレン酸、ベルステン酸、サクラウリン酸、カクシ酸、リシノール酸、ナフテン酸、ロウン、オール油脂肪酸等の有機酸とカルシウム、エルス・コウム、バリウム、エクネシウム、亜鉛、銅、鉄、鉛、鉛等の金質から得られる金質石けん; 脂肪酸とオトリウムにカリウム、アンモニアとから得られる脂肪酸石砂心・パラフィンワンシス、毎ロウ、植物ロウ、塩素化パラフィンチのパラフィン系

級アルコール、腐肪酸とアミンから得られる脂 防族アミド、ソルビトール脂肪酸エステル、ペ ンタエリスリトール脂肪酸エステル等の脂肪酸 エステル及び前配化合物の静準体等の有機系列 費削あるいはグラファイト、二硫化モリプデン、 れる。上記調滑剤はそれぞれ単独で使用すると ともできるが、2種あるいはそれ以上の組合わ せてそれぞれの存款を発揮させるととも可能で ある。とれらの獨層剤の中でカチオン宣合系樹 贈組成物との配合に於いて好ましいものは常温 で関体又は半国体体の脂肪酸会員石けん、脂肪酸 エステル、脂肪酸のいずれか1種又は2種以上 を組合わせたものである。とれらの観音剤の本 発明の潤滑性被要用組成物への配合量は配合す べき調情所の復頻やカテオン重合性樹脂組成物 の種類及び必要製着性能に応じて広範に変える ととができるが、一般的にはカテオン宣合系ェ

ネルギー線硬化性樹脂組成物100重量部に対して該調剤の.5~20重量部の範囲が適当で、好きしくは1.0~10重量部である。前配配合に対して調剤型が0.5重量部に消たない場合は調剤果があらわれず、逆に20重量部に独身の性調剤が多くなるとエネルギー線硬化強下、被関がしるくなるなど被援領板のブレス加工性に関駆が生ずる。

本発明の資滑性被費用組成物は当材表面に通 ター、グラビヤオフセット、スプレー、スクイ メイング及び浸漬法などの方法で強装するとと ができる。硬化被膜の膜厚としては各種当材に 対する要求性能により決まるが、0.5~1.5%μ 程度の質問が適当であり、好ましくは2~6μ 程度の範囲である。本発明の飲被費用組成物を 各種基材に強有し、硬化被膜を形成するための エネルギー兼としては紫外華、電子舗、あるい は放射薬などがあり、これらのうちで紫外線照 射による方法が実用面からみても最も好ましい 方法である。更に放後要用組成物にはる被覆形 成は基材を加熱処理したのち、あるいは加熱処 理しながら重義するか、または基材に散被覆用 組成物を重義後、加熱処理とエネルギー譲服射 を併用するととにより一層効果的に促進させる こともできる。なか、鉄被費用組成物の塗装に さいして粘度調整のため鉄溝滑性被覆用組成物 の性能の低下等の弊害がない範囲内で有機蓄剤、

水などの溶媒を使用するととも可能である。

本発明の個滑性被疑用組成物は、網絡相系で 且つエネルギー線照射による高速処理ラインで 各種金属素材表面への調滑被裝践形成が可能で もり、作業性、コスト、設備面及び作業環境等 の面で極めて有利である。また、該被覆用組成 物で被覆した網根類は耐ブロッキング性や一時 防衛性と同時に極めて高いプレス加工性や課袋 り加工性、耐ブロッキング性を有している。

本発明の調情性被雇用組成物は特に自動車用 ボディー、自動車用部品、家庭電化製品等の打 技事、デレス、フォーキング等の加工を必要と する金属材、例をは冷延及び熱延銅板、酸洗銅板、ステンシス鋼板、表面処理鋼板、アルミュ ウム板等に被覆するととにより優れた効果を発 揮する。

以下、実施例によって本発明の代表的な例に ついて更に具体的に説明するが、本発明は以下 の実施例によって何約されるものではない。例 中「部」は重量部を意味する。

#### 夹加例:

3,4 - エポキシシクロヘキシルメチル・5,4 - エポキシシクロヘキシルカルポキシレート(エポキシ当量151~145)80部、脂肪族及 類二海藻のシグリンシルエステル(同村契油社製、商品名0日レシン・101)20部、シリコーン系界面活性剤0.2部及び光重合開始剤(温電化工業社製、商品名PP-35)8部からなるカチオン重合系エネルギー線硬化性樹脂組成物に潤滑剤としてステアリン酸カルシウム2部を混合して本発明組成物を得た。

5,4 - エポキシシクロヘキシルメチル- 3,4 - エポキシシクロヘキシルカルポキシレート(エポキシシクロヘキシル) アジベート (エポキシングロヘキシル) アジベート (エポキシ当量180~200) 20部、脂肪疾病(工塩蓄酸のジグリシジルエステル(同村契油社長、商品名08レジン-102)15部、ポリエステル料除(分子量2万~2.5万)5部、

- エポキシシクロヘキサンカルポキシレート(エポキシ塩登131~145)7 5 部、ポリエテレングリコールジグリシジルエーテル(エポキシシ 6 1 0 部、グレジルグリシジルエーテル(エポキシ当量167~260)1 5 部、シリコーン系界面活性剤1部及び光重合開始剤(超電化工業社製、商品名 PP-53) 6 都からなるカテオン重合系エネルギー譲収化性質量組成物にステフリン限カルシウム 8 部分を設定して本発明組成物を得た。実施例 5

実施例 + 化於いて、光重合開始剤 PP-85の 代わりにジフェニルロードニウムテトラフルオ ロボレート 5 部を使用して本発明組成物を得た。 実施例 6

実施例1 に於いて、光重合開始剤 PP-88の 代わりにヘキサフルオロアンチモン酸トリフェ コルスルホニウム 8 部を使用して本発明組成物 を得た。

比較何1

シリコーン系界面活性剤 0.5 部、光重合開始剤 ( 旭電化工業社製、商品名 PP-55 ) 5 部から なるカチオン重合系エネルギー線硬化性組成物 に潤滑剤としてステアリン酸亜鉛 5 部を混合し て本発明組成物を得た。

#### 突施例 8

5,4~エポキシシクロヘキシルメチル・3,4 - エポキシシクロヘキサンカルポキシレート(エポキシシクロヘキサンカルポキシレースフェーフル(エポキシリンクルエーテル(エポキンショールシグリンシルエーテル(エポキンショーンがカリンシーのでは、シリコーン系外面液体名PP (145) (20 部の ) 50 部からなるカチオンな合系エネルギー線の仕組成物に潤滑剤としてステアリンクス50 を通合して表現組成物を得た。

#### 夹 差 例 4

8,4 - エポキシシクロヘキシルメチル - 8,4

ポリメタクリル酸メテル60部、トリエテレングリコールジアクリレート40部及び光重合 開始剤としてペンゾインメテルエーテル8部からなるラジカル重合系エネルギー譲硬化性組成 物に潤滑剤としてステアリン酸5部を混合して 比較例組成物を得た。

かくして得られた実施例1~6の組成物を完全に設度した冷延側板(材質JI8.0.5141,8P00-8D,厚さ0.8 mm)にロールコーターを用いて選厚4~5μになる様に強布した。その後、室ちに10 cmの高さに取付けた高圧水低灯(8 X W X 2)下80 m/min の速度で通過を得た。との様に対象を行ない硬化被要領板を用いて強度を行ないを要領板を用いて強度を開べたところ表-1の通りであった。また数別1の組成物は上記硬化条件では硬化を設定が不十分なため硬化スピードδ0 m/min に常外線照射したものについて強度物性を制定した。

							' :
•	 .:	;	褒	_	1		•

夹 #	<b>M</b>	Ħ	K	1	2	5	4	5	6		備考
, 此 •	K.	<b>A</b>	Æ.		:					1	*:
齿	着		性	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100		0/100	ゴバン目セロテープテスト
屈	#	•	性	<b>©</b>	0	O	· <b>©</b>	0	Ø.	·×	JI8-K-5400 に単する
耐·微	ŧ	*	性	<b>©</b>	. 🕝	0	Ø	0	<b>©</b>	· 🛆	JIS-K-5400 に単する 荷重 500 m、落下距離 50 cm
···	加	I	性	•	<b>©</b>	O	0	<b>©</b> ,	<b>.</b> Ø	Δ.	エリクセン試験法、5/4インチ JIB-B-7777 に単する
D)	錆	•	性	<b>©</b>	0	<b>©</b>	<b>©</b>	0	0	Δ	塩水噴霧試験法、15 bre JIB-K-5400 化単する
耐プロ	ッキ	ンク	性	<b>©</b>	<b>©</b>	. Ø	<b>©</b>	<b>©</b> .	<b>©</b>	· 🛕 ·	500 Kg/cm²、4 0°C、5°0分

. . . . The state of the s 

The second of th The second of th the state of the s and the second of the second o and the second of the second o

A. 大学、大学、大学、美国、大学、 the second of th 1987年,1987年,1987年,1987年,1987年,1987年,1987年,1987年,1987年,1987年,1987年,1987年,1987年,1987年,1987年,1987年,1987年,1987年,1 and the second of the second o and the second of the second o and the control of the · "我们就是我们的,我们就是我们的,我们就是我们的,我们就是我们的,我们就是**我们**的。" A STATE OF STATE OF

The second of th And the second of the second o 化二环 大组织 医皮肤 医毛头 医马克克氏 化二十二二 ting the second of the contract of the second of the secon 

1. 5 . 1. 45